



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09036062 A**(43) Date of publication of application: **07.02.97**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/28**  
**H01L 21/28**  
**H01L 21/285**  
**H01L 27/10**  
**H01L 27/108**  
**H01L 21/8242**  
**H01L 41/09**

(21) Application number: **07181777**(22) Date of filing: **18.07.95**(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS CORP**

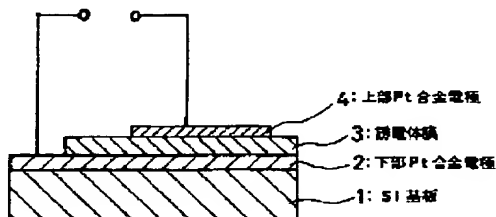
(72) Inventor:  
**UCHIDA HIROTO**  
**SAI ATSUSHI**  
**SATO MASAMITSU**  
**OGI KATSUMI**

**(54) PLATINUM ALLOY ELECTRODE FORMATION**  
**COMPOSITION, PLATINUM ALLOY ELECTRODE**  
**AND PLATINUM ALLOY ELECTRODE PATTERN**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To facilitate the formation of a low resistant and smooth Pt alloy thin film according to a relatively low temperature heat treatment by including a Pt compound having  $\delta$  or  $\pi$  bonds of metal - carbon and an Ru compound having similar bonds and or an Ir compound having similar bonds and an organic solvent.

**SOLUTION:** A Pt alloy electrode formation compound includes a Pt compound having  $\delta$  or  $\pi$  bonds of metal -carbon, an Ru compound having similar bonds and or an Ir compound having similar bonds and an organic solvent where the Pt compound is selected from Pt (II) alkyl complex, Pt (II)  $\pi$  alkyl complex and Pt (IV) alkyl complex while the Ru compound is selected from carbonyl complex, Ru (II) cyclopentadienyl complex and Ru (0) cyclooctatriene complex. Ir (I) cyclopentadienyl complex is preferable for the Ir compound. The Pt alloy electrode 2 is heat-treated in a reduction environment and formed after having applied the composition on a substrate 11.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-36062

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/28	3 0 1		H 0 1 L 21/28	3 0 1 R
				B
21/285			21/285	S
27/10	4 5 1		27/10	4 5 1
27/108				6 5 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-181777

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月18日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 内田 寛人

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 齋 篤

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 正光

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

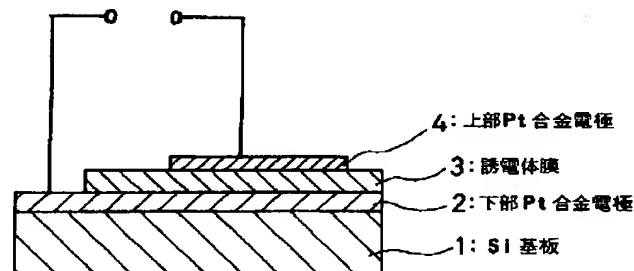
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P t 合金電極形成用組成物、P t 合金電極及びP t 合金電極パターン

(57) 【要約】

【解決手段】 金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するP t化合物と、同R u化合物及び／又はI r化合物と有機溶剤とを含むP t合金電極形成用組成物。この組成物を基体に塗布して熱処理して形成したP t合金電極。この組成物を基体に塗布し、放射線でパターン露光後現像して熱処理して形成したP t合金電極パターン。

【効果】 保存安定性、塗布性に優れる上に、易分解性であるため、比較的低温の熱処理により低抵抗かつ平滑で基板への密着性が高いP t合金電極を容易に形成することができる。また、放射線照射により容易にP tとR u及び／又はI rを析出させるため、放射線照射による露光後、現像して熱処理することにより、基板上にP t合金電極パターンを容易に形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するPt化合物と、金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するRu化合物及び／又は金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するIr化合物と、有機溶剤とを含むことを特徴とするPt合金電極形成用組成物。

【請求項2】 請求項1において、Pt化合物が、Pt(II)アルキル錯体、Pt(II) $\pi$ -アリアル錯体及びPt(IV)アルキル錯体よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であり、

Ru化合物が、Ru(0)カルボニル錯体、Ru(II)シクロペンタジエニル錯体及びRu(0)シクロオクタトリエン錯体よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であり、

Ir化合物が、Ir(I)シクロペンタジエニル錯体であることを特徴とするPt合金電極形成用組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、還元雰囲気中で熱処理することにより基板上に形成したPt合金電極。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、酸化雰囲気中で熱処理することにより基板上に形成したPt合金電極。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、放射線によりパターン露光した後、露光されていない部分を溶剤で洗浄除去し、次いで、還元雰囲気中で熱処理することにより基板上に形成したPt合金電極パターン。

【請求項6】 請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、放射線によりパターン露光した後、露光されていない部分を溶剤で洗浄除去し、次いで、酸化雰囲気中で熱処理することにより基板上に形成したPt合金電極パターン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体メモリに代表される誘電体デバイスの電極用として有用なPt合金電極形成用組成物、並びに、この組成物を用いて形成したPt合金電極及びPt合金電極パターンに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、誘電体素子用の電極としての誘電体膜の誘電特性の向上に、スパッタ法により形成されたPt-Ru合金膜が有効であることが、第42回応用物理学関係連合講演会(28p-D-5、1995)において報告されている。

【0003】また、スパッタ法により形成されたPt-Ir合金膜を、PZT薄膜の電極に用いると、リーク特性に優れる誘電体膜が形成されることも第42回応用物理学関係連合講演会(30p-D-18、1995)において報告されている。

【0004】このようにPt単独組成の膜よりも、Pt

-Ru、Pt-Ir等のPt合金薄膜を使用することにより、誘電体膜の誘電特性が向上することは既に知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来において、Pt合金膜の回路パターンを作成するためには、真空蒸着法、スパッタ法等によりPt合金膜を成膜後、ECRプラズマ、イオンミリング等のドライエッチングによるパターンニングが必要であり、電極パターン形成の工程が煩雑にならざるを得なかった。

【0006】一方、Pt合金膜形成用の組成物としては、Ptの有機酸塩又はチオレート化合物を用いたMO(Metallo-Organics)ペーストが用いられているが、従来のMOペーストでは、焼成温度500℃～800℃といった高温焼成が必要であるため、300℃以下の低温での成膜が要求されるポリイミド等の樹脂材料上へのPt合金の成膜、GaAs、InP、GaN等の化合物半導体材料を用いたプロセスへの適用が困難であり、適用範囲が狭いという欠点があった。

【0007】このようなことから、真空蒸着法、スパッタ法等によりPt合金薄膜を形成後、ECRプラズマ等のドライエッチングを行うという煩雑な作業により、Pt合金回路パターンが形成されているのが現状である。

【0008】Pt合金薄膜を形成するに際して、有機Pt化合物と有機Ru化合物及び／又は有機Ir化合物を含む組成物の塗布液を基体上にスピコート、スプレーコート、ディップコート、スクリーン印刷等により塗布後、比較的低温で熱処理することにより平滑で低抵抗なPt合金薄膜を作製することができれば、Pt合金薄膜の成膜工程は著しく簡略化される。

【0009】また、この組成物が、光、レーザー、電子線、X線等の放射線照射により容易に分解してPtとRu及び／又はIrとを析出させることが可能であれば、これら放射線により露光した後、露光されていない部分を溶剤で洗浄除去し、その後熱処理することにより、基板上にPt合金薄膜のパターンを容易に形成することが可能となる。即ち、この場合には、レーザーのスキヤニングによる直接描写やマスクパターンの転写により、エッチングの難しいPt合金薄膜の回路パターンを直接基板上に形成することが可能となり、高集積化した誘電体薄膜素子の製造プロセスの作業工程を大幅に短縮することが可能となる。

【0010】本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、比較的低温の熱処理により低抵抗かつ平滑なPt合金薄膜を容易に形成することができ、また、放射線照射による露光後、現像して熱処理することにより、基板上にPt合金薄膜又は部分酸化Pt合金薄膜のパターンを容易に形成することが可能なPt合金電極形成用組成物、並びに、この組成物より形成したPt合金電極及びPt合金電極パターンを提供することを目的と

する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のPt合金電極形成用組成物は、金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するPt化合物と、金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するRu化合物及び／又は金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するIr化合物と、有機溶剤とを含むことを特徴とする。

【0012】金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するPt化合物、Ru化合物及びIr化合物は、Pt合金電極形成用の塗布材料として用いた場合、保存熱安定性、塗布性に優れ、しかも、従来用いられている有機酸塩やチオレート化合物に比べて活性が高く、分解され易いため、150～500℃の水素還元雰囲気での熱処理、或いは、150～700℃の酸化雰囲気での熱処理という比較的低温の熱処理により、低抵抗かつ平滑なPt合金電極又は部分酸化Pt合金電極を形成することができる。

【0013】また、金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するPt化合物、Ru化合物及びIr化合物は、光、レーザー、電子線、X線等の放射線照射により容易に金属-炭素結合が解離してPt、Ru、Irを析出させることが可能なため、これら放射線により露光した後に、露光されてない部分を溶剤で洗浄除去し、その後熱処理することにより、基板上にPt合金電極又は部分酸化Pt合金電極のパターンを容易に形成することができる。

【0014】本発明による特に優れた効果は、基板への密着性、平滑性及び誘電体膜の電極として用いた際の誘電体膜のリーク特性、誘電率等の点で、従来のスパッタ法により形成したPt合金膜よりも優れていることにある。即ち、本発明のPt合金電極上に、ゾルゲル法、M\*

\*OD法、スパッタ法、CVD法等により、PZT、BST、BIT、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等の誘電体膜を形成した場合、その誘電率特性、リーク特性等は著しく良好なものとなることが確認された。

【0015】本発明のPt合金電極形成用組成物においては、Pt化合物が、Pt(II)アルキル錯体、Pt(II) $\pi$ -アリアル錯体及びPt(IV)アルキル錯体よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であり、Ru化合物が、Ru(0)カルボニル錯体、Ru(II)シクロペンタジエニル錯体及びRu(0)シクロオクタトリエン錯体よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であり、Ir化合物が、Ir(I)シクロペンタジエニル錯体であることが好ましい。

【0016】本発明のPt合金電極は、このような本発明の組成物を基体上に塗布後、還元雰囲気又は酸化雰囲気での熱処理することにより基板上に形成したものである。

【0017】本発明のPt合金電極パターンは、本発明の組成物を基体上に塗布後、放射線によりパターン露光した後、露光されていない部分を溶剤で洗浄除去し、次いで、還元雰囲気又は酸化雰囲気での熱処理することにより基板上に形成したものである。

【0018】

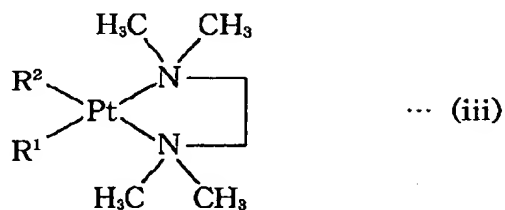
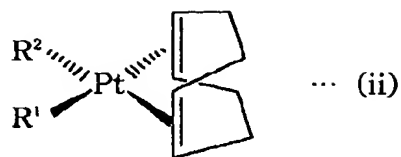
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明において、金属-炭素の $\delta$ 又は $\pi$ 結合を有するPt化合物としては、具体的には、下記(1)～(3)のPt錯体が挙げられる。

【0020】

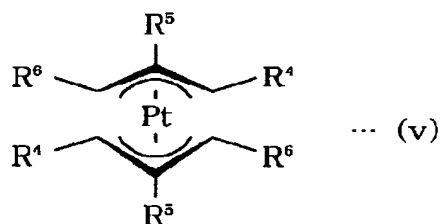
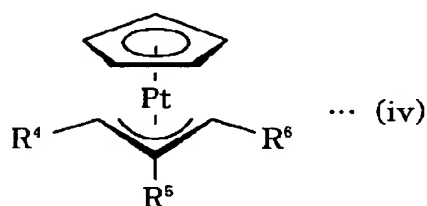
【化1】

## (1) Pt (II) アルキル錯体



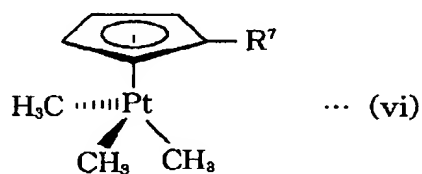
(上記 (i), (ii), (iii) 式中、R¹ 及び R² は CH₃ 又は C₂H₅,  
R³ は CH₃, C₂H₅, C₃H₇ 又は C₄H₉)

## (2) Pt (II) π-アリル錯体



(上記 (iv), (v) 式中、R⁴, R⁵, R⁶ は H, CH₃ 又は C₂H₅)

## (3) Pt (IV) アルキル錯体



(上記 (vi) 式中、R⁷ は H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇ 又は C₄H₉)

【0021】また、金属-炭素のδ又はπ結合を有する  
Ru化合物としては、具体的には、下記(4)～(6)のRu  
錯体が挙げられる。

\* 【0022】

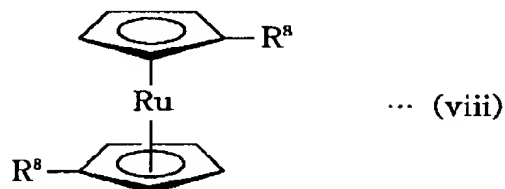
【化2】

\*

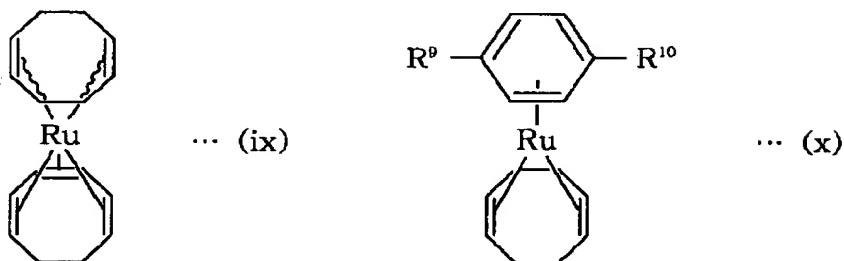
(4) Ru (0) カルボニル錯体



(5) Ru (II) シクロペンタジエニル錯体

(上記 (viii) 式中、 $R^8$  は H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  又は  $\text{C}_4\text{H}_9$ )

(6) Ru (0) シクロオクタジエニル錯体

(上記 (x) 式中、 $R^9$ ,  $R^{10}$  は H,  $\text{CH}_3$  又は  $\text{C}_2\text{H}_5$ )

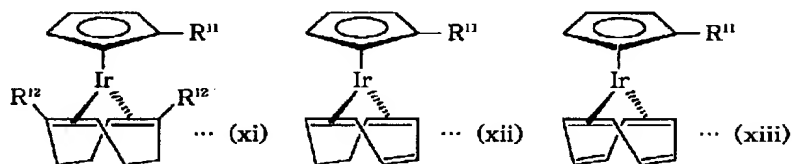
【0023】また、金属-炭素の  $\delta$  又は  $\pi$  結合を有する Ir 化合物としては、具体的には、下記(7)の Ir 錯体 が挙げられる。

\* 【0024】

【化3】

\*

(7) Ir (I) シクロペンタジエニル錯体

(上記 (xi), (xii), (xiii) 式中、 $R^{11}$  は H,  $\text{CH}_3$  又は  $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $R^{12}$  は H 又は  $\text{CH}_3$ )

【0025】これらの Pt 錯体、Ru 錯体及び Ir 錯体は、従来公知の文献記載の方法に従って合成することができる。

【0026】本発明においては、これらの Pt 錯体、Ru 錯体、Ir 錯体は各々 1 種単独で用いても、2 種以上併用しても良い。

【0027】本発明の誘電体素子用 Pt 合金電極形成用組成物は、これらの Pt 錯体と、Ru 錯体及び／又は Ir 錯体とを、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、イソプロパノール (IPA)、

ブタノール、エタノールアミン等のアルコール類、エチレングリコール、ジオキサン等のエーテル類、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 等のアミン類、その他、トルエン等の有機溶剤に、合計の金属換算含有量で 0.1 ~ 30 重量%程度の濃度に溶解することにより、容易に調製することができる。

【0028】なお、各金属化合物の含有割合は、形成する Pt 合金電極の Pt 合金組成に応じて決定されるが、好ましい Pt 合金組成は次の通りである。

【0029】

Pt-Ru-Ir合金の場合: Ru 0.1~20重量%,  
Ir 0.1~20重量%, 残部Pt  
Pt-Ru合金の場合: Ru 0.1~25重量%, 残部Pt  
Pt-Ir合金の場合: Ir 0.1~25重量%, 残部Pt

本発明のPt合金電極は、このような本発明のPt合金電極形成用組成物を、Si, SiO<sub>2</sub>, GaAs, InP, GaN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, ポリイミド等の基板上に、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、スクリーン印刷等の手法で塗布した後、水素還元雰囲気中で150~500℃、好ましくは200~450℃で1~30分程度熱処理することにより容易に形成することができる。

【0030】また、本発明の部分酸化Pt合金電極は、上記本発明のPt合金電極形成用組成物を、上記と同様に、基板上に塗布した後、酸化雰囲気中で150~700℃、好ましくは300~500℃で1~15分程度熱処理することにより容易に形成することができる。

【0031】本発明のPt合金電極パターンは、本発明のPt合金電極形成用組成物を上記と同様にして基板上に塗布した後、得られた塗膜に対して光、レーザー、電子線、X線等の放射線を所定のパターンに照射して露光し、露光されていない塗膜部分を溶剤で洗浄除去して現像し、次いで、水素還元雰囲気中で、上記Pt合金電極の形成における熱処理と同様の条件で熱処理することにより容易に形成することができる。

【0032】また、本発明の部分酸化Pt合金電極パターンは、本発明のPt合金電極形成用組成物を上記と同様にして基板上に塗布した後、パターン露光及び現像し、次いで、酸化雰囲気中で、上記部分酸化Pt合金電極の形成における熱処理と同様の条件で熱処理することにより容易に形成することができる。

【0033】なお、Pt合金電極パターンの形成に当り、パターン露光はマスクパターンを用いる露光であっても、レーザー光等を、パターンに沿って走査することによる露光であっても良い。

【0034】また、露光後の現像には、0.1~10重量%の塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸等を含む、IPA、ブタノール、ジオキサン等の溶液を溶剤として用いることができる。

【0035】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0036】なお、実施例及び比較例で用いた各化合物は次の通りである。

【0037】Me<sub>2</sub>Pt(COD):ジメチルPt(II)シクロオクタジエニル錯体(前記構造式(ii)においてR<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>)

Et<sub>2</sub>Pt(COD):ジエチルPt(II)シクロオクタジエニル錯体(前記構造式(ii)においてR<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C

2H<sub>5</sub>)

Me<sub>2</sub>Pt(TMEDA):ジメチルPt(II)テトラメチルエチレンジアミノ錯体(前記構造式(iii)においてR<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>)

Et<sub>2</sub>Pt(TMEDA):ジエチルPt(II)テトラメチルエチレンジアミノ錯体(前記構造式(iii)においてR<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Cp<sub>2</sub>Ru:Ru(II)シクロペンタジエニル錯体(前記構造式(viii)においてR<sup>9</sup>=H)

Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>:炭酸ルテニウム(前記化学式(vii))

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>Ru(COD):トルエンRu(0)シクロオクタジエニル錯体(前記構造式(x)においてR<sup>9</sup>=H, R<sup>10</sup>=CH<sub>3</sub>)

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(COD):p-キシレンRu(0)シクロオクタジエニル錯体(前記構造式(x)においてR<sup>9</sup>=R<sup>10</sup>=CH<sub>3</sub>)

(COD)(COTE)Ru:シクロオクタトリエンRu(0)シクロオクタジエニル錯体(前記構造式(ix))

CpIr(COD):シクロペンタンIr(I)シクロオクタジエニル錯体(前記構造式(xi)においてR<sup>11</sup>=R<sup>12</sup>=H)

CpIr(DMCOD):シクロペンタンIr(I)ジメチルシクロオクタジエニル錯体(前記構造式(xi)においてR<sup>11</sup>=H, R<sup>12</sup>=CH<sub>3</sub>)

CpIr(COT):シクロペンタンIr(I)シクロオクタトリエニル錯体(前記構造式(xii)においてR<sup>11</sup>=H)

CpIr(COTE):シクロペンタンIr(I)シクロオクタテトラエニル錯体(前記構造式(xiii)においてR<sup>11</sup>=H)

実施例1~18, 比較例1, 2, 4, 5

Pt錯体、Ru錯体、Ir錯体を、表1~3に示す組み合わせで用い、表1に示す溶媒に表1に示す金属濃度で溶解してPt合金電極形成用組成物を調製した。

【0038】得られたPt合金電極形成用組成物をSi(110)基板上にスピンコートした後、H<sub>2</sub>-Ar(H<sub>2</sub>:Ar=2:8(体積比))雰囲気中で表1~3に示す温度で15分焼成した。

【0039】その結果、いずれの場合も平滑なPt合金電極又は部分酸化Pt合金電極を形成することができた。得られたPt合金電極のシート抵抗を測定し、結果を表1~3に示した。また、Pt合金電極上にスパッタ法によりBST又はPZT誘電体膜を形成した後、図1に示す素子構造とし、リーク電流特性を調べ、結果を表1~3に示した。なお、図1において1はSi基板、2は下部Pt合金電極、3は誘電体膜、4は上部電極であ

る。

【0040】比較例3, 6, 7

スパッタ法によりSi(111)基板上に基板濃度600℃で表1～3に示す膜組成のPt合金電極を形成し、そのシート抵抗を測定した。また、実施例1と同様にし、リーク電流特性を調べた。結果を表1～3に示す。 \*

\*【0041】表1～3より、本発明のPt合金電極はシート抵抗が小さく、しかも、Pt合金電極上に形成した誘電体膜のリーク特性にも優れることが明らかである。

【0042】

【表1】

Pt-Ru合金電極の形成

例		金 属 錯 体		溶媒種	熱処理 温 度 (℃)	膜組成 (重量比)		シート抵抗 (Ω/cm <sup>2</sup> )	BST膜の リーク電流 (A/cm <sup>2</sup> )
		種 類	濃度※ (%)			P t	R u		
実 施 例	1	Me <sub>2</sub> Pt(COD)	9	トルエン	350	9	1	12.0	3×10 <sup>-7</sup>
		Cp <sub>2</sub> Ru	1						
	2	Et <sub>2</sub> Pt(COD)	8	酢酸ブチル	250	8	2	13.5	2×10 <sup>-7</sup>
		Ru <sub>3</sub> CO <sub>12</sub>	2						
	3	Me <sub>2</sub> Pt(TMEDA)	7	TMEDA	400	7	1	10.3	3×10 <sup>-8</sup>
		Cp <sub>2</sub> Ru	1						
	4	Me <sub>2</sub> Pt(TMEDA)	9	酢酸ブチル	250	9	1	10.1	3×10 <sup>-8</sup>
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Ru(COD)	1						
	5	Me <sub>2</sub> Pt(TMEDA)	10	TMEDA	400	10	3	13.2	4×10 <sup>-8</sup>
		(COD)(COTE)Ru	3						
6	Et <sub>2</sub> Pt(TMEDA)	10	ジタノールアミン	350	10	2	12.6	8×10 <sup>-8</sup>	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ru(COD)	2							
比 較 例	1	Me <sub>2</sub> Pt(COD)	10	トルエン	350	P t		10.0	7×10 <sup>-8</sup>
	2	Ru <sub>3</sub> CO <sub>12</sub>	10	トルエン	350	R u		13.0	7×10 <sup>-8</sup>
	3	スパッタ法 (基板温度600℃)				7	3	8.6	9×10 <sup>-7</sup>

※ Pt合金電極形成用組成物中の金属濃度 (重量%)

【0043】

【表2】

Pt-Ir合金電極の形成

例		金 属 錯 体		溶媒種	熱処理 温 度 (℃)	膜組成 (重量比)		シート抵抗 (Ω/cm <sup>2</sup> )	BST膜の リーク電流 (A/cm <sup>2</sup> )
		種 類	濃度※ (%)			P t	I r		
実 施 例	7	Me <sub>2</sub> Pt (COD)	9	トルエン	350	9	1	11.0	3×10 <sup>-8</sup>
		CpIr (COD)	1						
	8	Et <sub>2</sub> Pt (COD)	8	酢酸ブチル	250	8	2	14.0	2×10 <sup>-8</sup>
		CpIr (DMCOD)	2						
	9	Me <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	7	TMEDA	400	7	1	7.8	3×10 <sup>-8</sup>
		CpIr (COT)	1						
	10	Et <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	9	酢酸ブチル	250	9	1	10.1	4×10 <sup>-8</sup>
		CpIr (COTE)	1						
	11	Me <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	10	TMEDA	400	10	3	9.2	2×10 <sup>-8</sup>
		CpIr (COD)	3						
12	Et <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	10	ジタノールミン	450	10	2	8.5	2×10 <sup>-8</sup>	
	CpIr (DMCOD)	2							
比 較 例	4	Me <sub>2</sub> Pt (COD)	10	トルエン	350	P t		10.0	7×10 <sup>-8</sup>
	5	CpIr (DMCOD)	10	トルエン	350	I r		10.0	4×10 <sup>-6</sup>
	6	スパッタ法 (基板温度600℃)					7	3	8.6

※ Pt合金電極形成用組成物中の金属濃度 (重量%)

【0044】

【表3】



## Pt-Ru-Ir合金電極の形成

例		金 属 錯 体		溶媒種	熱処理 温 度 (℃)	膜組成 (重量比)			シート抵抗 (Ω/cm <sup>2</sup> )	P Z T膜の リーク電流 (A/cm <sup>2</sup> )
		種 類	濃度※ (%)			P t	R u	I r		
実 施 例	13	Me <sub>2</sub> Pt (COD)	7.0	トルエン	350	7.0	0.5	0.5	11.3	3×10 <sup>-7</sup>
		Cp <sub>2</sub> Ru	0.5							
		CpIr (COD)	0.5							
	14	Et <sub>2</sub> Pt (COD)	7.0	酢酸ブチル	250	7.0	0.5	1.5	14.6	2×10 <sup>-8</sup>
		Ru <sub>3</sub> CO <sub>12</sub>	0.5							
		CpIr (DMCOD)	1.5							
	15	Me <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	8.0	TMEDA	400	8.0	0.2	0.3	9.0	3×10 <sup>-8</sup>
		Cp <sub>2</sub> Ru	0.2							
		CpIr (COT)	0.3							
	16	Et <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	8.0	酢酸ブチル	250	8.0	0.3	0.1	15.2	3×10 <sup>-8</sup>
		Ru <sub>3</sub> CO <sub>12</sub>	0.3							
		CpIr (COTE)	0.1							
	17	Me <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	8.0	TMEDA	450	8.0	0.1	0.1	9.8	4×10 <sup>-8</sup>
		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ru (COD)	0.1							
		CpIr (COD)	0.1							
	18	Et <sub>2</sub> Pt (TMEDA)	8.0	エタノール/アミン	350	8.0	0.3	0.5	11.4	8×10 <sup>-8</sup>
		(COD) (COTE) Ru	0.3							
		CpIr (DMCOD)	0.5							
比較例	3	スパッタ法 (基板温度600℃)				7	0.5	0.5	8.6	3×10 <sup>-7</sup>

※ Pt合金電極形成用組成物中の金属濃度 (重量%)

## 【0045】実施例 19~36

実施例 1~18において、熱処理の雰囲気を $\text{O}_2$  雰囲気とし、熱処理条件を表4に示す温度及び時間としたこと以外は同様にして、電極表面に $\text{RuO}_2$  及び/又は $\text{Ir}_2\text{O}_3$  が析出した部分酸化Pt合金電極を形成し、同様 \*

\* にシート抵抗及びリーク電流を測定し結果を表4に示した。

## 【0046】

## 【表4】

実施例	金属錯体の 種類及び濃度	熱処理条件		シート抵抗 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	P Z T 膜の リーク電流 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
		温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)		
19	実施例1と同様	300	15	22.0	$6.3 \times 10^{-8}$
20	実施例2と同様	350	15	20.3	$7.4 \times 10^{-8}$
21	実施例3と同様	400	15	18.5	$7.9 \times 10^{-8}$
22	実施例4と同様	450	15	17.8	$8.1 \times 10^{-8}$
23	実施例5と同様	500	15	16.5	$7.2 \times 10^{-8}$
24	実施例6と同様	500	15	17.1	$4.3 \times 10^{-8}$
25	実施例7と同様	500	15	16.8	$5.5 \times 10^{-8}$
26	実施例8と同様	500	10	17.3	$5.9 \times 10^{-8}$
27	実施例9と同様	500	10	17.5	$4.4 \times 10^{-8}$
28	実施例10と同様	500	10	18.1	$6.8 \times 10^{-8}$
29	実施例11と同様	400	10	19.5	$8.1 \times 10^{-8}$
30	実施例12と同様	400	10	19.7	$8.3 \times 10^{-8}$
31	実施例13と同様	400	10	19.0	$7.5 \times 10^{-8}$
32	実施例14と同様	500	5	17.7	$8.2 \times 10^{-8}$
33	実施例15と同様	500	5	17.1	$7.2 \times 10^{-8}$
34	実施例16と同様	450	15	18.2	$6.3 \times 10^{-8}$
35	実施例17と同様	450	15	18.0	$6.5 \times 10^{-8}$
36	実施例18と同様	450	15	17.9	$6.6 \times 10^{-8}$

## 【0047】実施例37

実施例1～36において、各々、Pt合金電極形成用組成物を基板に塗布した後、塗膜にマスクパターンを通してXeCl (308nm, 30Hz, 1mJ)を照射してPt合金を析出させた後、露光していない部分を10重量%塩酸IPA溶液で除去後、熱処理したこと以外は各々同様に行ったところ、いずれの場合も良好なPt-Ru合金電極パターン、Pt-Ir合金電極パターン、又はPt-Ru-Ir合金電極パターン、或いは、表面にRuO<sub>2</sub>及び/又はIr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が析出した部分酸化Pt-Ru合金電極パターン、Pt-Ir合金電極パターン、又はPt-Ru-Ir合金電極パターンを形成することができた。

## 【0048】実施例38

実施例37において、マスクパターンを通してXeCl光による露光の代りに、Arイオンレーザー光(CW出力10W, 515nm)をスキヤニングして露光したこと以外は各々同様に行ったところ、いずれの場合も良好なPt-Ru合金電極パターン、Pt-Ir合金電極パ

ターン、又はPt-Ru-Ir合金電極パターン、或いは、表面にRuO<sub>2</sub>及び/又はIr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が析出した部分酸化Pt-Ru合金電極パターン、Pt-Ir合金電極パターン、又はPt-Ru-Ir合金電極パターンを形成することができた。

## 【0049】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のPt合金電極形成用組成物は、保存安定性、塗布性に優れる上に、易分解性であるため、比較的低温の熱処理により低抵抗かつ平滑で基板への密着性が高いPt合金電極又は部分酸化Pt合金電極を容易に形成することができる。また、放射線照射により容易にPtとRu及び/又はIrを析出させるため、放射線照射による露光後、現像して熱処理することにより、基板上にPt合金電極又は部分酸化Pt合金電極のパターンを容易に形成することができる。

【0050】このような本発明のPt合金電極形成用組成物により形成されるPt合金電極又は部分酸化Pt合金電極は、表面平滑で低抵抗である上に、この上に形成

される誘電膜の誘電率特性やリーク特性の向上にも有効であることから、各種電極材料として極めて有用である。

【0051】本発明のPt合金電極パターン又は部分酸化Pt合金電極パターンによれば、レーザーのスキニングによる直接描写やマスクパターンの転写により、エッチングの難しいPt合金の回路パターンを直接基板上に、所望のパターン形状に精度良く、容易かつ効率的に形成することができ、高集積化した誘電体薄膜素子の製\*

\*造プロセスの作業工程を短縮することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

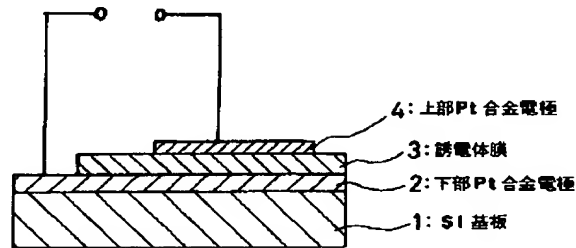
【図1】実施例及び比較例において、誘電体膜のリーク電流の測定のために作製した素子を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 Si基板
- 2 下部Pt合金電極
- 3 誘電体膜
- 4 上部Pt合金電極

10

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01L 21/8242  
41/09

識別記号

庁内整理番号

FI

H01L 41/08

技術表示箇所

L

(72) 発明者 小木 勝実

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

30